



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11140060 A**(43) Date of publication of application: **25.05.99**

(51) Int. Cl.

C07D249/18
C08F 12/32
H05B 33/14
H05B 33/22
// C09K 11/06

(21) Application number: **09322176**(22) Date of filing: **07.11.97**(71) Applicant: **CHEMIPROKASEI KAISHA LTD**

(72) Inventor: **KIDO JUNJI**
TAKEUCHI YOSHIYUKI

(54) **1,2,4-TRIAZOLE GROUP-BEARING VINYL
 DERIVATIVE, ITS POLYMER AND ORGANIC EL
 ELEMENT USING THE SAME**

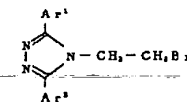
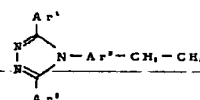
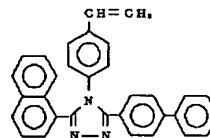
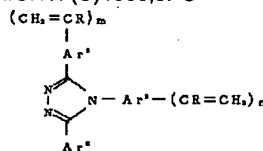
of 1,000-1,000,000.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the subject new compound that bears 1,2,4-triazole group on its side chain and can give a macromolecule with excellent heat resistance, and provide an organic EL element using the same.

SOLUTION: This new compound is a vinyl derivative bearing a 1,2,4-triazole group represented by formula I (R is H, an alkyl; Ar¹ to Ar³ are each independently an aromatic group that may bear a substituent; m is 0 or 1; n is 0 or 1 where m+n is 1), typically a compound of formula II. In case that m is 0 in the compound of formula I, the compound is prepared by starting with a compound of formula III, allowing N-bromosuccinimide to react with azo-isobutyronitrile in carbon tetrachloride, followed by reaction of the product with potassium tert-butoxide in tetrahydrofuran. The compound of formula I can be polymerized or copolymerized as in the case of usual vinyl compounds to give macromolecules with a number-average molecular weight



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-140060

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月25日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 7 D 249/18

5 0 1

C 0 7 D 249/18

5 0 1

C 0 8 F 12/32

C 0 8 F 12/32

H 0 5 B 33/14

H 0 5 B 33/14

B

33/22

33/22

B

D

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-322176

(22) 出願日 平成9年(1997)11月7日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成9年5月26日
 (社) 高分子学会発行の「高分子学会第46回年次大会予
 稿集」に文書をもって発表

(71) 出願人 394013644

ケミプロ化成株式会社

兵庫県神戸市中央区東川崎町1丁目3番3号

(72) 発明者 城戸 淳二

奈良県北葛城郡広陵町馬見北9-4-3

(72) 発明者 竹内 義行

山形県米沢市丸の内1-14-16 エステート丸の内A202号室

(74) 代理人 弁理士 友松 英爾 (外1名)

(54) 【発明の名称】 1, 2, 4-トリアゾール基含有ビニル誘導体、そのポリマーおよびそれを用いた有機EL素子

(57) 【要約】

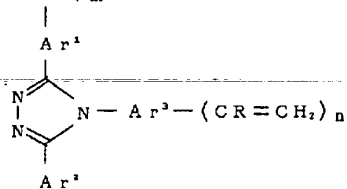
用いた有機EL素子の提供。

【課題】 1, 2, 4-トリアゾール基を側鎖に含有す

【解決手段】 下記一般式(1)

るビニル誘導体、その重合物である耐熱性に優れた新規
 な1, 2, 4-トリアゾール基含有高分子およびそれを

【化-1】

$$(\text{CH}_2=\text{CR})_m$$


..... [1]

(式中、Rは水素またはアルキル基、 Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 は、置換基を有することもある芳香族基よりそれぞれ独立して選ばれた基であり、mは0または1、nは0または1であり、 $m+n=1$ である。)で示される

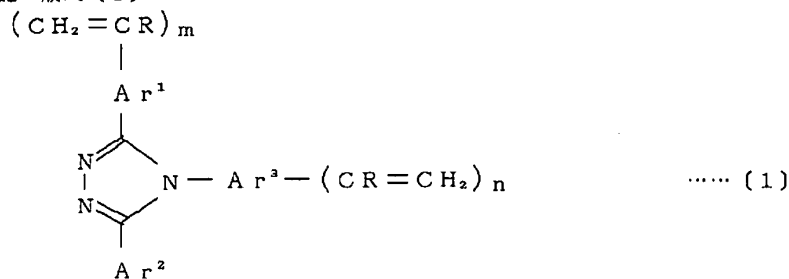
1, 2, 4-トリアゾール基含有ビニル誘導体その重合物である耐熱性に優れた新規な1, 2, 4-トリアゾール基含有高分子およびそれを用いた有機EL素子。

1

【特許請求の範囲】

【化 1】

【請求項 1】 下記一般式〔1〕

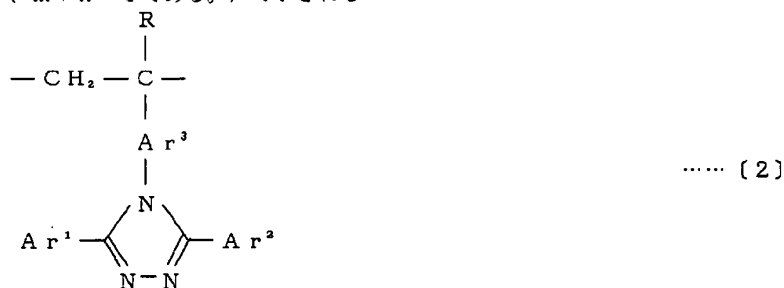


(式中、Rは水素またはアルキル基、 Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 は、置換基を有することもある芳香族基よりそれぞれ独立して選ばれた基であり、 m は0または1、 n は0または1であり、 $m+n=1$ である。)で示される

1, 2, 4-トリアゾール基含有ビニル誘導体。

【請求項 2】 下記一般式〔2〕

【化 2】

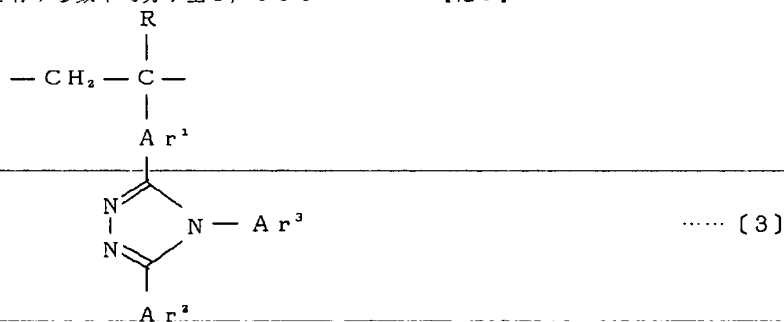


(式中、Rは水素またはアルキル基、 Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 は、置換基を有することもある芳香族基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基である。)で示される繰り返し単位を有する数平均分子量1,000～

1,000,000の1, 2, 4-トリアゾール基含有高分子。

【請求項 3】 下記一般式〔3〕

【化 3】



(式中、Rは水素またはアルキル基、 Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 は、置換基を有することもある芳香族基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基である。)で示される繰り返し単位を有する数平均分子量1,000～1,000,000の1, 2, 4-トリアゾール基含有高分子。

【請求項 4】 請求項 2および/または請求項 3記載の1, 2, 4-トリアゾール基含有高分子をキャリア輸送層および/または発光層に使用することを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

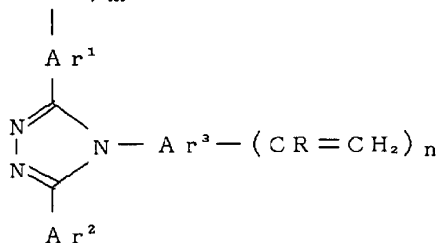
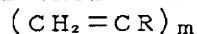
【発明の属する技術分野】本発明は、新規な1, 2, 4-トリアゾール基含有ビニル誘導体、その高分子、およびそれを用いた有機EL素子に関する。

【0002】

【従来技術】有機EL素子の発光は、陽極や陰極のそれぞれから注入されたホールと電子が有機層内を移動し、再結合した際に得られる励起エネルギーを発光エネルギーに変換することによって得られる。しかし、低分子有機材料を用いたEL素子においては、電流注入にともない発生する熱や時間経過等による有機層の結晶化、凝集が素子劣化を引き起こすため、素子の耐久性つまり素子寿命に多大なる影響を与えている。

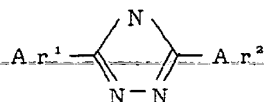
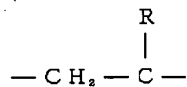
【0003】この影響を抑えるため、低分子有機層の利用から結晶性が低く、耐熱性の高い高分子有機層の利用の方向への転換が提案されており、今までにキャリア輸送性基を高分子中に取り込んだ有機EL素子が報告されている。本出願人は、先にホール輸送性基である芳香族ジアミンを含有するポリマーを提案しており、耐熱性が高いうえ、ホール輸送層として機能する優れたポリマーであることを報告している（特願平8-310049号、特願平7-94294号、特願平6-210544号）、また、電子輸送性ポリマーに関しても、1, 3, 4-オキサジアゾールを含有する主鎖型および側鎖型ポリマーを開発している。（特願平8-94818号など）

【0004】1, 2, 4-トリアゾール誘導体に関しても、本出願人は種々の低分子1, 2, 4-トリアゾール誘導体を合成し、それらの蒸着膜が有機EL素子において、キャリア輸送層や発光層として極めて優れた特性を



..... (1)

（式中、Rは水素またはアルキル基、 Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 は、置換基を有することもある芳香族基よりそれぞれ独立して選ばれた基であり、mは0または1、nは0または1であり、 $m+n=1$ である。）で示される



..... (2)

（式中、Rは水素またはアルキル基、 Ar^1 、 Ar^2 および Ar^3 は、置換基を有することもある芳香族基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基である。）で示される繰り返し単位を有する数平均分子量1,000～

有することを示した。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、低分子膜を素子に用いるには真空蒸着法により、成膜する必要がある、素子作製に時間がかかる。さらに、蒸着膜の結晶化により高温における素子耐久性に乏しい欠点を有している。

【0006】そこで、本発明の目的は、1, 2, 4-トリアゾール基を側鎖に含有するビニル誘導体、その重合物である耐熱性に優れた新規な1, 2, 4-トリアゾール基含有高分子およびそれを用いた有機EL素子を提供する点にある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の第一は、下記一般式〔1〕

【化4】

1, 2, 4-トリアゾール基含有ビニル誘導体に関する。

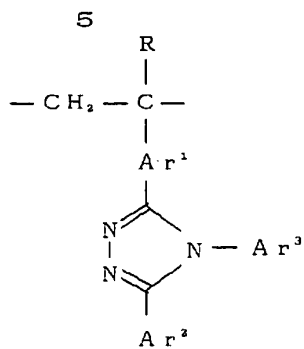
【0008】本発明の第二は、下記一般式〔2〕

【化5】

1,000,000の1, 2, 4-トリアゾール基含有高分子に関する。

【0009】本発明の第三は、下記一般式〔3〕

【化6】



..... (3)

(式中、Rは水素またはアルキル基、Ar¹、Ar²およびAr³は、置換基を有することもある芳香族基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基である。)で示される繰り返し単位を有する数平均分子量1,000～1,000,000の1,2,4-トリアゾール基含有高分子に関する。

【0010】本発明の第四は、請求項2および/または請求項3記載の1,2,4-トリアゾール基含有高分子をキャリア輸送層および/または発光層に使用することを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子に関する

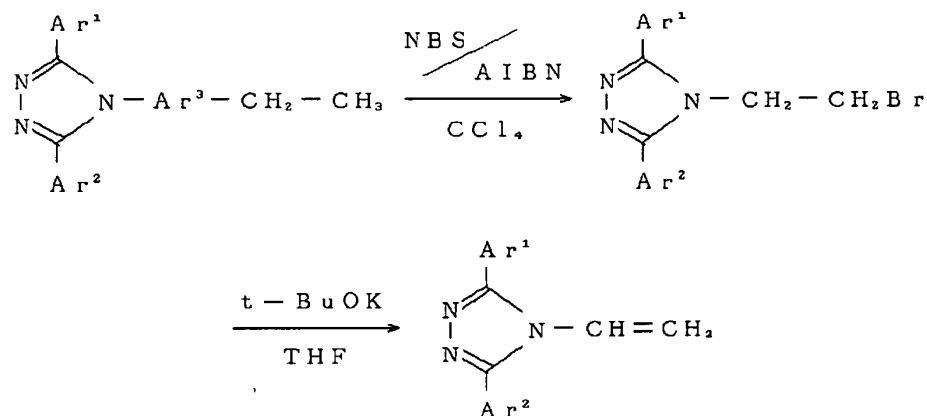
る。

【0011】前記置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、ジアルキルアミノ基、ジフェニルアミノ基、シアノ基、ハロゲンなどを挙げることができ、前記アルキル基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基などにおける炭素数は前記ビニル単量体の重合にさいして立体障害にならない大きさであれば、格別の制限はない。

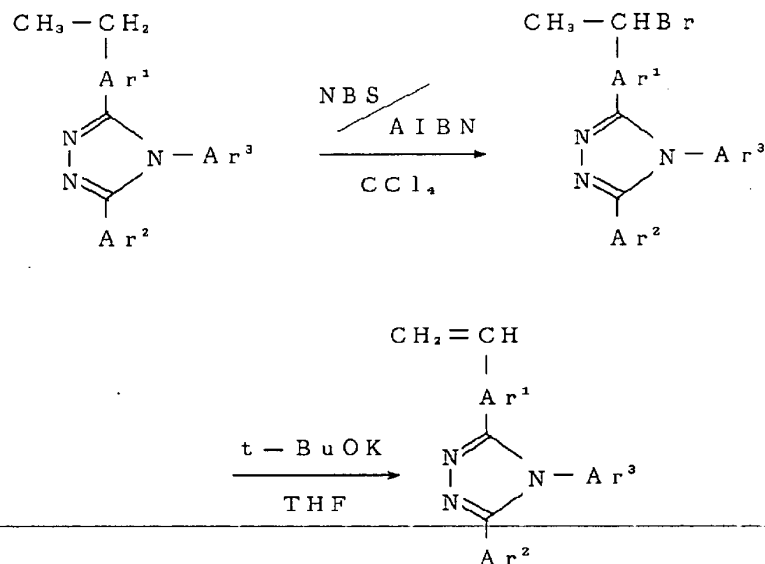
【0012】本発明のモノマー合成法の一例を示す。

【化7】

(イ)



(ロ)



【0013】前記式中、NBSは、N-ブロモコハク酸イミド、AIBNは、アゾイソブチロニトリル、CCl₄は、四塩化炭素、t-BuOKは、カリウムの第三ブチルアルコール、THFは、テトラヒドロフランである。

【0014】本発明のビニル化合物は、通常のビニル化合物と同様に重合または共重合することができる。重合方法としてはバルク重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合のいずれの方法も採用することができる。実施例はラジカル重合の系を示しているが、本発明のモノマーはイオン重合とくにアニオン重合によっても高分子化が可能である

【0015】本発明のポリマーを重合条件を調製することによりワックス状のものから固体状のものに至るまで任意の分子量のものをうることができるが、通常1,000~1,000,000の分子量のものがポリマーの

種々の用途に用いるために有用である。

【0016】本発明の新規ポリマーは電子輸送性を有するので、単なるポリマーの用途に加えて、この特性を生かした種々の用途に用いることができ、とくにEL素子への利用が考えられる。すなわち、本発明の1, 2, 4-トリアゾール基含有高分子は、キャリア輸送性で知られる1, 2, 4-トリアゾール基を側鎖に含有することで、電子や正孔などのキャリアを輸送する特性を示すため、有機EL素子のキャリア輸送層或いは発光層として用いることができる。また、溶液からの塗布により簡単に成膜することができるので、素子製造の際にコストを低減することが可能となる。

【0017】

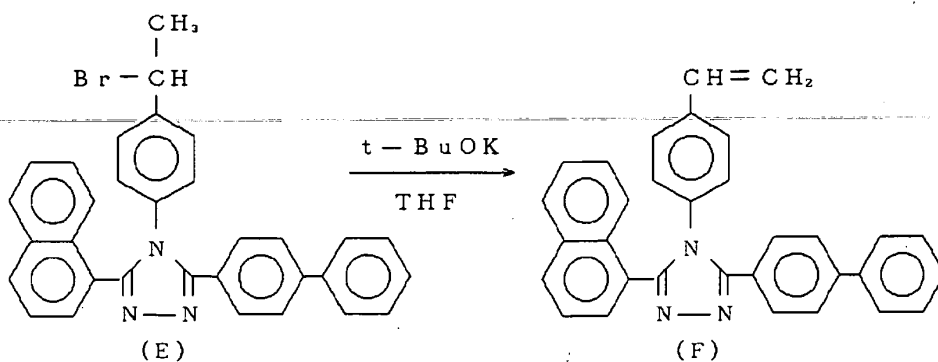
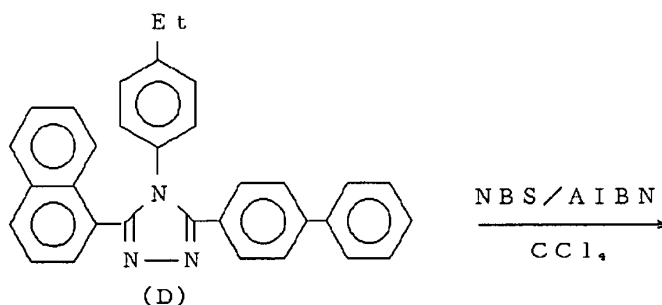
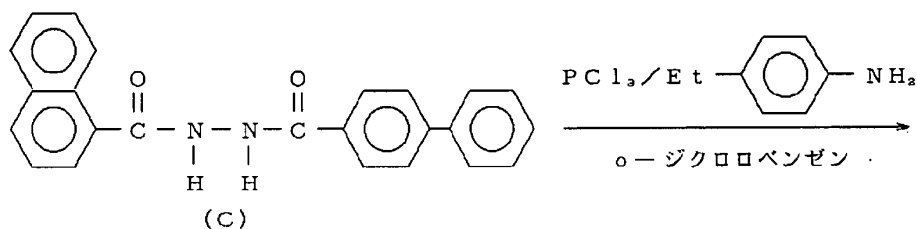
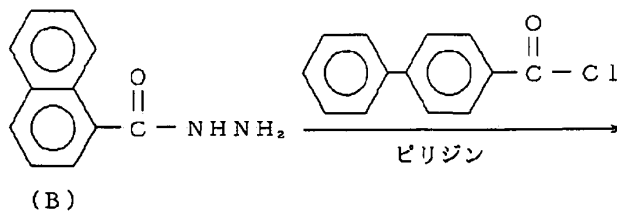
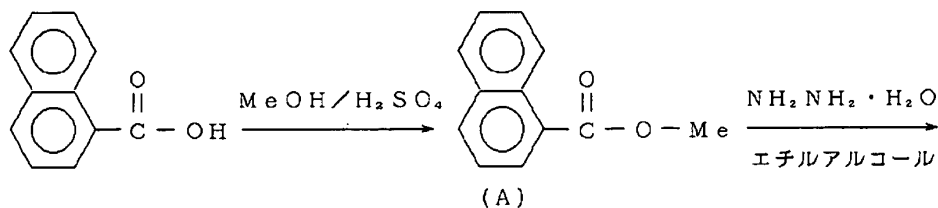
【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれにより何ら限定されるものではない。

【0018】実施例1（モノマーの合成例1）

【0019】

実施例1の合成プロセスを反応式で示すと下記のとおりである。

【化8】



【0020】(1) 1-ナフトエ酸メチルエステル〔前記反応式中 (A) の化合物〕の合成

1-ナフトエ酸 6.03 g (35 mmol) をメタノール (150 ml) に溶解し、濃硫酸 (7 ml) を触媒として加え、90℃で6時間還流した。反応終了後エステ

ルをジエチルエーテルで抽出した。エタノールと濃硫酸を水洗により取り除き、ジエチルエーテルを乾燥後留去し、褐色の液状エステル (A) を得た。

C₁₂H₁₀O₂ (186.21)

50 収量 5.63 g

収率 86.5%

IR (KBr) ν -COCH₃ 1717 cm⁻¹

【0021】(2) 1-ナフトヒドラジド〔前記反応式中 (B) の化合物〕の合成

ヒドラジン-水和物 15 g (300 mmol) をエタノール (100 ml) に溶解させ窒素置換後、この溶液中に前記化合物 (A) 5.59 g (30 mmol) を滴下させ、滴下終了後 85℃ で 48 時間還流させた。反応終了後溶媒を除去し、析出した結晶を冷メタノールにて吸引濾過し生成物 (B) を得た。

C₁₁H₁₀N₂O (186.22)

収量 3.35 g

収率 66.9%

IR (KBr) ν -NH₂ 3400 cm⁻¹, ν -CONH- 1717 cm⁻¹

【0022】(3) N-(1-ナフトイル)-N'-(4-フェニルベンゾイル) ヒドラジン〔前記反応式中 (C) の化合物〕の合成

前記化合物 (B) 2.70 g (13.0 mmol) をピリジン (50 ml) に溶解させ窒素置換後、この溶液中に 4-フェニルベンゾイルクロリド 2.42 g (13.0 mmol) を滴下させ、滴下終了後室温で 19 時間還流させた。反応終了後、溶液を蒸留水中へ注ぎ入れ白沈

C₃₂H₂₅N₃ (451.58)

収量 3.60 g

収率 79.7%

IR (KBr) ν C=N 1514 cm⁻¹

¹H-NMR (CDCl₃): 1.1 ppm [3H, t, -CH₃]

2.5 ppm [2H, q, -CH₂-]

6.9-8.1 ppm [19H, Ar]

元素分析: C 85.1, H 5.58, N 9.31 (理論値)

; C 83.5, H 5.80, N 9.29 (実測値)

【0024】(5) 3-(1-ナフトイル)-4-(4-(1-ブromoエチルフェニル))-5-(4-フェニルベンゾイル)-1,2,4-トリアゾール〔前記反応式中 (E) の化合物〕の合成

四塩化炭素 (50 ml) に N-ブromoこはく酸イミド 0.28 g (1.56 mmol) とアゾイソブチロニトリル (AIBN) 0.026 g (0.16 mmol) を溶解し、3-(1-ナフトイル)-4-(4-エチルフェニル)-5-(4-フェニルベンゾイル)-1,2,4-

C₃₂H₂₄N₃Br (530.47)

収量 0.45 g

収率 54.1%

IR (KBr) ν C=N 1514 cm⁻¹

¹H-NMR (CDCl₃): 1.9 ppm [3H, d, -CH₃]

5.1 ppm [2H, q, -CH₂Br-]

7.0-8.0 ppm [19H, Ar]

元素分析: C 72.5, H 4.56, N 7.92 (理論値)

; C 71.8, H 4.59, N 7.94 (実測値)

した反応生成物を水洗した。水洗後反応物を吸引濾過し、化合物 (C) を得た。

C₂₄H₁₈N₂O₂ (366.42)

収量 3.78 g

収率 79.4%

IR (KBr) ν -CONH- 3195 cm⁻¹

【0023】(4) 3-(1-ナフトイル)-4-(4-エチルフェニル)-5-(4-フェニルベンゾイル)-1,2,4-トリアゾール〔前記反応式中 (D) の化合物〕の合成

o-ジクロロベンゼン (90 ml) 中に p-エチルアニリン 7.34 g (60.6 mmol) を溶解させてから三塩化リン 1.53 g (11.1 mmol) を加え、約一時間反応させ、反応後 N-(1-ナフトイル)-N'-(4-フェニルベンゾイル) ヒドラジン〔前記化合物 (C)〕 3.70 g (10.1 mmol) を加え、窒素雰囲気下 200℃ で 48 時間還流させた。反応終了後溶液を 0.5N の塩酸水溶液、蒸留水の順で洗浄し、洗浄後 o-ジクロロベンゼンを減圧蒸留 (80℃/3 mmHg) で除去し、粗結晶を得た。得られた粗結晶は混合比 1:4 の酢酸エチル、クロロホルムの混合溶媒にてカラム精製し、化合物 (D) を得た。

トリアゾール〔前記化合物 (D)〕 0.70 g (1.56 mmol) を加え、窒素雰囲気下 95℃ で 24 時間還流させた。反応終了後 2 時間放置して未反応物を析出させてから濾過し、濾液の溶媒を除去して粗結晶を得た。得られた粗結晶を酢酸エチル、クロロホルムの混合溶媒でカラム精製し、さらに粗結晶を混合比 1:2 のベンゼン、n-ヘキサンの混合溶媒で再結晶を行い前記化合物 (E) を得た。

C₃₂H₂₄N₃Br (530.47)

収量 0.45 g

収率 54.1%

IR (KBr) ν C=N 1514 cm⁻¹

¹H-NMR (CDCl₃): 1.9 ppm [3H, d, -CH₃]

5.1 ppm [2H, q, -CH₂Br-]

7.0-8.0 ppm [19H, Ar]

元素分析: C 72.5, H 4.56, N 7.92 (理論値)

; C 71.8, H 4.59, N 7.94 (実測値)

【0025】(6) 3-(1-ナフチル)-4-(4-ビニルフェニル)-5-(4-フェニルベンゾイル)-1,2,4-トリアゾール〔前記反応式中(F)の化合物〕の合成

乾燥テトラヒドロフラン(THF)40mlにカリウム-t-ブトキシド0.37g(3.28mmol)を溶解し0℃で攪拌し、この溶液中に乾燥THF10mlに溶解した3-(1-ナフチル)-4-[4-(1-プロモエチルフェニル)]-5-(4-フェニルベンゾイ

$C_{32}H_{23}N_3$ (449.56)

収量 0.15g

収率 30.6%

IR (KBr) $\nu_{C=C}$ 1716 cm^{-1}

^1H-NMR ($CDCl_3$) : 5.3, 5.7 ppm [2H, d, =CH₂]

6.6 ppm [1H, q, -CH=]

7.0-8.0 ppm [19H, Ar]

元素分析: C 85.5, H 5.16, N 9.35 (理論値)

; C 84.7, H 5.09, N 9.29 (実測値)

蛍光スペクトル (励起波長 296 nm) : 最大値 387 nm

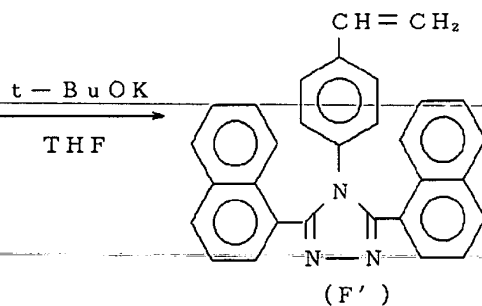
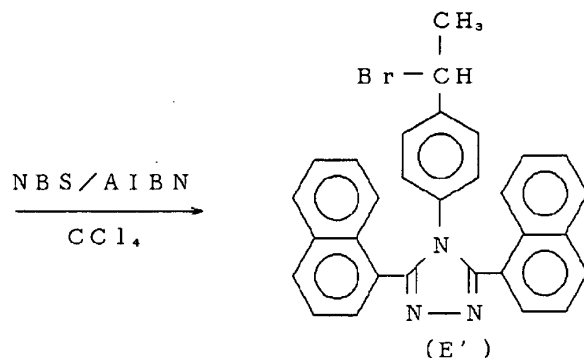
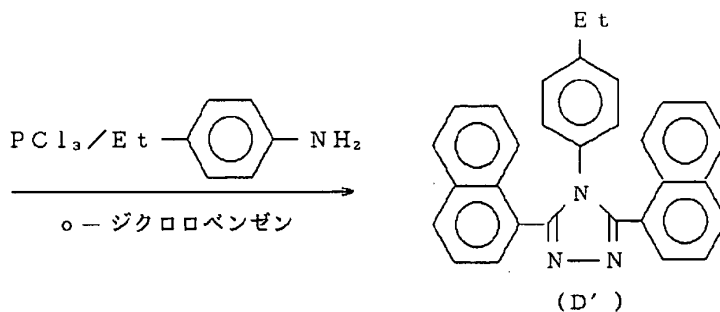
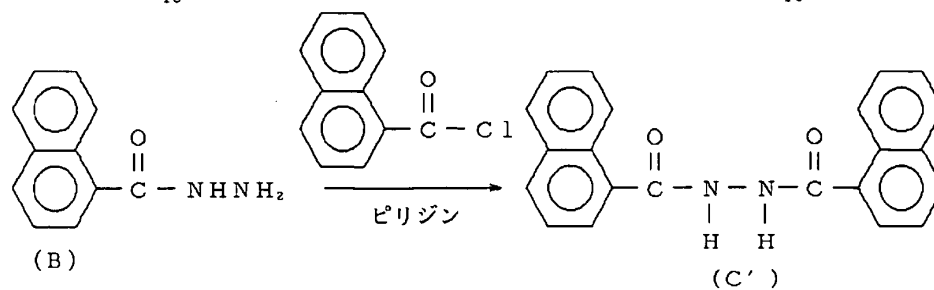
【0026】実施例2 (モノマーの合成例2)

実施例2の合成プロセスを反応式に示すと下記のとおりである。

ル)-1,2,4-トリアゾール〔前記化合物(E)〕0.58g(1.09mmol)を滴下させ、滴下終了後室温で24時間反応させた。反応終了後溶媒を除去し、残渣にクロロホルムを加え、0.01Nの水酸化ナトリウム、蒸留水の順で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させた後、溶媒を除去して粗結晶を得た。得られた粗結晶を混合比2:3のベンゼン、n-ヘキサンとの混合溶媒で再結晶を行い前記化合物(F)を得た。

20 【0027】

【化9】



【0028】(1) N, N' - (1-ジナフトイル) - ヒドラジン [前記反応式中 (C') の化合物] の合成
 実施例1の(2)で得られた1-ナフトヒドラジン [前記 (B) の化合物] 3.30 g (17.7 mmol) をピリジン (60 ml) に溶解させ窒素置換後、この溶液中に1-ナフタレンカルボン酸クロリド 3.38 g (17.7 mmol) を滴下させ、滴下終了後室温で19時間還流させた。反応終了後、溶液を蒸留水中へ注ぎ入れ白沈した反応生成物を水洗した。水洗後反応物を吸引濾過し、生成物 (C') を得た。
 $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ (340.39)

40 収量 5.25 g

収率 87.1%

IR (KBr) ν -CONH- 3187 cm^{-1}

【0029】(2) 3, 5-ジナフチル-4-(4-エチルフェニル)-1, 2, 4-トリアゾール [前記反応式中 (D') の化合物] の合成

o-ジクロロベンゼン (90 ml) 中にp-エチルアニリン 11.3 g (93.4 mmol) を溶解させてから三塩化リン 2.35 g (17.1 mmol) を加え、約一時間反応させ、反応後 N, N' - (1-ジナフトイル) - ヒドラジン [前記化合物 (C')] 5.20 g

50

(15.5 mmol)を加え、窒素雰囲気下200℃で48時間還流させた。反応終了後溶液を0.5Nの塩酸水溶液、蒸留水の順で洗浄し、洗浄後o-ジクロロベンゼンを減圧蒸留(80℃/3 mmHg)で除去し、粗結

$C_{30}H_{23}N_3$ (425.54)

収量 3.54 g

収率 53.7%

IR (KBr) $\nu_{C=N}$ 1516 cm^{-1}

1H -NMR ($CDCl_3$): 1.0 ppm [3H, t, $-CH_3$]

2.4 ppm [2H, q, $-CH_2-$]

6.7-8.2 ppm [18H, Ar]

元素分析: C 84.7, H 5.45, N 9.87 (理論値)

; C 84.6, H 5.45, N 9.80 (実測値)

【0030】(3) 3,5-ジナフチル-4-(4-(1-ブロモエチルフェニル))-1,2,4-トリアゾール〔前記反応式中(E')の化合物〕の合成
四塩化炭素(180 ml)にN-ブロモコハク酸イミド0.84 g (4.70 mmol)とAIBN 0.08 g (0.47 mmol)を溶解し、3,5-ジナフチル-4-(4-エチルフェニル)-1,2,4-トリアゾール〔前記化合物(D')〕2.00 g (4.70 mmol)

$C_{30}H_{22}N_3Br$ (504.43)

収量 1.33 g

収率 56.2%

IR (KBr) $\nu_{C=N}$ 1516 cm^{-1}

1H -NMR ($CDCl_3$): 1.8 ppm [3H, d, $-CH_3$]

4.9 ppm [2H, q, $-CH_2Br-$]

6.8-8.2 ppm [18H, Ar]

元素分析: C 71.4, H 4.40, N 8.33 (理論値)

; C 71.6, H 4.45, N 8.30 (実測値)

【0031】(4) 3,5-ジナフチル-4-(4-ビニルフェニル)-1,2,4-トリアゾール〔前記反応式中(F')の化合物〕の合成
乾燥THF 40 mlにカリウム-t-ブトキシド0.87 g (7.73 mmol)を溶解し0℃で攪拌し、この溶液中に乾燥THF 10 mlに溶解した3,5-ジナフチル-4-(4-(1-ブロモエチルフェニル))-1,

$C_{30}H_{21}N_3$ (423.52)

収量 0.54 g

収率 49.0%

IR (KBr) $\nu_{C=C}$ 1687 cm^{-1}

1H -NMR ($CDCl_3$): 5.1, 5.6 ppm [2H, d, $=CH_2$]

6.4 ppm [1H, q, $-CH=$]

6.8-8.2 ppm [18H, Ar]

元素分析: C 85.1, H 5.00, N 9.92 (理論値)

; C 84.6, H 4.85, N 9.95 (実測値)

蛍光スペクトル (励起波長320 nm): 最大値388 nm

【0032】実施例3 (モノマーの合成例3)

下記の反応式により3,5-ジ(4-シアノフェニル) 50

晶を得た。得られた粗結晶は混合比1:4の酢酸エチル、ジクロロメタンの混合溶媒でカラム精製し、化合物(D')を得た。

1)を加え窒素雰囲気下95℃で24時間還流させた。反応終了後2時間放置して未反応物を析出させてから濾過し、濾液の溶媒を除去して粗結晶を得た。得られた粗結晶を酢酸エチル、クロロホルムの混合溶媒でカラム精製し、さらに粗結晶を混合比1:2のベンゼン、n-ヘキサンの混合溶媒で再結晶を行い前記化合物(E')を得た。

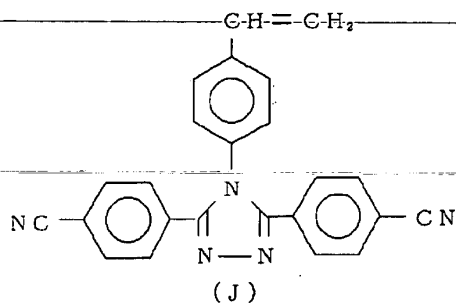
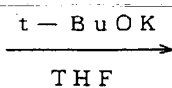
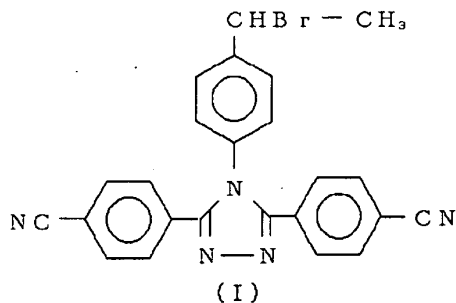
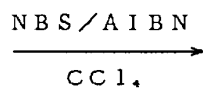
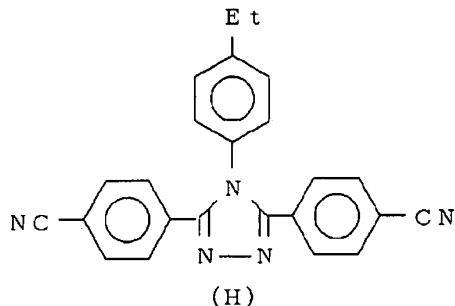
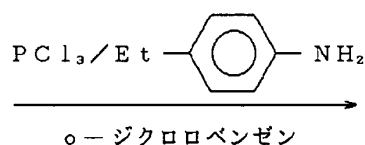
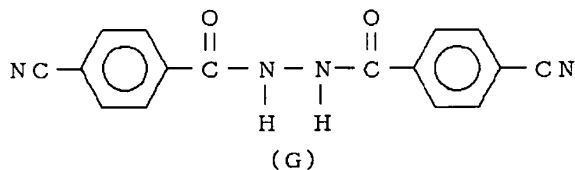
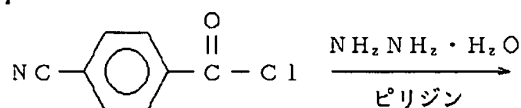
1,2,4-トリアゾール〔前記化合物(E')〕1.30 g (2.58 mmol)を滴下させ、滴下終了後室温で24時間反応させた。反応終了後溶媒を除去し、残渣にクロロホルムを加え、0.01Nの水酸化ナトリウム、蒸留水の順で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させた後、溶媒を除去して粗結晶を得た。得られた粗結晶を混合比2:3のベンゼン、n-ヘキサンの混合溶媒で再結晶を行い前記化合物(F')を得た。

4-(4-ビニルフェニル)-1,2,4-トリアゾールを合成した。

【0033】

19

【化10】



【0034】(1) 3, 5-ジ(4-シアノフェニル)-4-(4-エチルフェニル)-1, 2, 4-トリアゾール〔前記反応式中(H)の化合物〕の合成
o-ジクロロベンゼン中120mlにp-エチルアニリン9.24gを溶解してから三塩化リン1.92gを加え、約一時間反応させた。反応後N, N'-ジ(4-シアノベンゾイル)-ヒドラジン〔前記反応式中(G)の化合物〕3.7gを加え、窒素雰囲気下、24時間還流させた。反応終了後溶液を0.5Nの塩酸水溶液、蒸

留水の順で洗浄し、洗浄後o-ジクロロベンゼンを減圧蒸留にて除去し、真空乾燥させて粗結晶を得た。これを酢酸エチル：クロロホルム=1：4の混合溶媒でカラム精製し、アセトン：n-ヘキサン=1：8で再結晶し、化合物(H)針状結晶1.46gを得た。

収率31.2%, m. p. : 237~239°C, IR (KBr) : 1608 cm⁻¹ (-C=N-), 2966 cm⁻¹ (-CH₃), ¹H-NMR (270MHz, CDCl₃) : δ (ppm) 1.3 (t, 3H, -CH₃),

2. 8 (q, 2H, $-\text{CH}_2-$), 7. 1~7. 7 (m, 12H, Ar), ANAL. Calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{N}_5$: C, 76. 78%; H, 4. 56%; N, 18. 65%. Found: C, 76. 85%; H, 4. 65%; N, 18. 32%.

【0035】(2) 3, 5-ジ(4-シアノフェニル)-4-(4-(1-ブロモエチルフェニル))-1, 2, 4-トリアゾール〔前記反応式中(I)の化合物〕の合成

四塩化炭素中に3, 5-ジ(4-シアノフェニル)-4-(4-エチルフェニル)-1, 2, 4-トリアゾール〔前記反応式中(H)の化合物〕(1. 43mmol)、NBS(4. 29mmol)、AIBN(0. 143mmol)を入れ、窒素雰囲気下24時間還流させた。反応終了後四塩化炭素を除去し粗結晶を得た。これを酢酸エチル:クロロホルム 1:2の混合溶媒でカラム精製し、更にアセトン:n-ヘキサン 1:8で再結晶し、化合物(I)の結晶を得た。

収率46. 2%, m. p.: 174~176°C, IR (KBr): 1608 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{N}-$), 2966 cm^{-1} ($-\text{CH}_3$), $^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3): δ (ppm) 2. 0 (d, 3H, $-\text{CH}_3$), 5. 2 (q, 1H, $-\text{CHBr}-$), 7. 1~7. 6 (m, 12H, Ar-H), ANAL. Calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{Br}$: C, 63. 31%; H, 4. 57%; N, 15. 38%. Found: C, 63. 02%; H, 3. 98%; N, 15. 56%.

【0036】(3) 3, 5-ジ(4-シアノフェニル)-4-(4-ビニルフェニル)-1, 2, 4-トリアゾ

ール〔前記反応式中(J)の化合物〕の合成

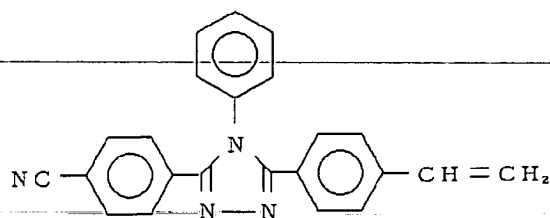
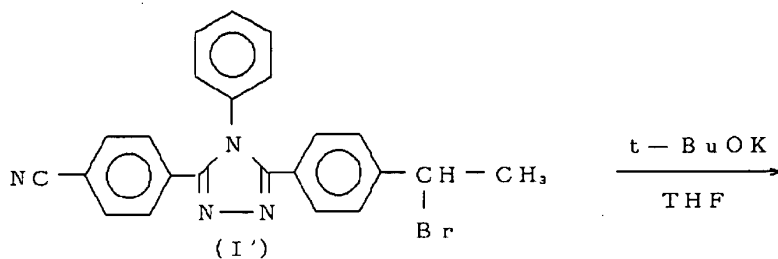
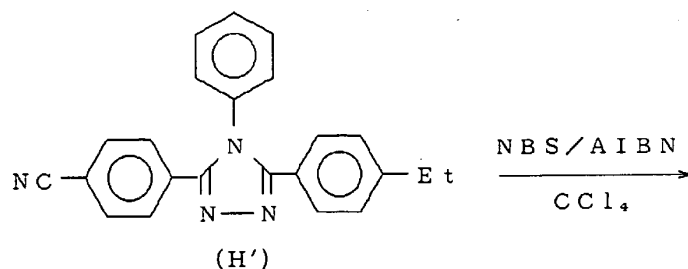
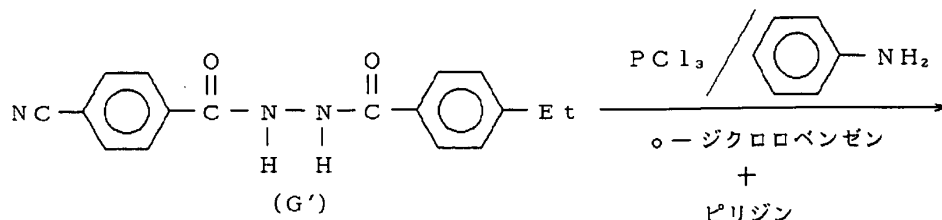
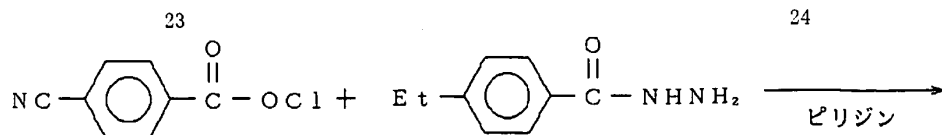
三口フラスコ中の乾燥させたTHF70ml中にカリウム-*t*-ブトキシド3. 30mmolを溶解し氷水で三口フラスコを冷却し、窒素置換後THF30mlに溶解させた3, 5-ジ(4-シアノフェニル)-4-(4-(1-ブロモエチルフェニル))-1, 2, 4-トリアゾール〔前記化合物(I)〕13. 2mmolを滴下させた。滴下終了後24時間室温で反応させた。反応終了後THFを除去し、粗結晶を得、これをジクロロエタン:酢酸エチル=4:1の混合溶媒でカラム精製した。更に、アセトン:n-ヘキサン=1:10の混合溶媒で再結晶し、化合物(J)の針状結晶0. 20gを得た。収率25. 8%, m. p.: 209~210°C, IR (KBr): 1608 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{N}-$), 924 cm^{-1} ($=\text{CH}_2$), $^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3): δ (ppm) 5. 5, 5. 9 (d, 2H, $=\text{CH}_2$), 6. 8 (q, 1H, $-\text{CH}=\text{}$), 7. 1~7. 7 (m, 12H, Ar-H), ANAL. Calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{N}_5$: C, 77. 2%; H, 4. 05%; N, 18. 75%. Found: C, 76. 87%; H, 4. 29%; N, 18. 33%.
蛍光スペクトル(励起波長284nm): 最大値394nm

【0037】実施例4(モノマーの合成例4)

下記の反応式により3-(4-ビニルフェニル)-4-フェニル-5-(4-シアノフェニル)-1, 2, 4-トリアゾールを合成した。

【0038】

【化11】



(J')

【0039】 (1) 3-(4-エチルフェニル)-4-フェニル-5-(4-シアノフェニル)-1,2,4-トリアゾール〔前記反応式中(H')の化合物〕の合成
ジクロロベンゼン中150mlにアニリン18.29gを溶解させてから三塩化リン5.39gを加え、約一時間反応させた。反応後N-(4-シアノフェニルカルボニル)-N'-(4-エチルフェニルカルボニル)-ヒドラジン〔前記式中(G')の化合物〕9.6gを加え、窒素雰囲気下で還流温度まで上昇させた。ここで、前駆体が溶解していないので、滴下ロートよりゆっくりとピリジンを滴下させた。5mlほど滴下させた後、前

40 駆体全てが溶解したところで滴下を終了し、12時間、190℃で反応させた。反応終了後溶液を0.5Nの塩酸水溶液、蒸留水の順で洗浄し、洗浄後オ-ジクロロベンゼンを減圧蒸留にて除去し、真空乾燥させて粗結晶を得た。これを酢酸エチル：クロロホルム=1：4の混合溶媒でカラム精製し生成物(4.39g)を得た。また、アセトン：n-ヘキサンにて再結晶を行い化合物(H')の針状結晶を得た。

収率38.3%, m. p.: 190~192℃, IR (KBr): 1608 cm⁻¹ (-C=N-), 2966 cm⁻¹ (-CH₃), ¹H-NMR (270MHz, CD

Cl₃) : δ (ppm) 1.3 (t, 3H, -CH₃), 2.7 (q, 2H, -CH₂-), 7.2~7.7 (m, 13H, Ar), ANAL. Calcd for C₂₄H₁₇N₅: C, 76.83%; H, 5.18%; N, 15.99%. Found: C, 79.03%; H, 5.29%; N, 15.56%.

【0040】(2) 3-[4-(1-ブロモエチルフェニル)]-4-フェニル-5-(4-シアノフェニル)-1,2,4-トリアゾール〔前記反応式中(I')の化合物〕の合成

四塩化炭素中に3-(4-エチルフェニル)-4-フェニル-5-(4-シアノフェニル)-1,2,4-トリアゾール〔化合物(H')〕(1.43mmol)、N-ブロモコハク酸イミド(NBS)2.15mmol、AIBN(0.143mmol)を入れ、窒素雰囲気下で24時間還流させた。反応終了後四塩化炭素を除去し粗結晶を得た。これを酢酸エチル:クロロホルム=1:2の混合溶媒でカラム精製し、更にアセトン:n-ヘキサン=1:8で再結晶し、化合物(I')の結晶を得た。

収率58.6%, m.p.: 122~123°C, IR (KBr): 1608 cm⁻¹ (-C=N-), 2966 cm⁻¹ (-CH₃), ¹H-NMR (270MHz, CDCl₃): δ (ppm) 2.1 (d, 3H, -CH₃), 5.2 (q, 1H, -CHBr-), 7.1~7.9 (m, 13H, Ar-H), ANAL. Calcd for C₂₃H₁₇N₄Br: C, 64.35%; H, 3.99%; N, 13.05%. Found: C, 65.01%; H, 4.35%; N, 12.88%.

【0041】(3) 3-(4-ビニルフェニル)-4-フェニル-5-(4-シアノフェニル)-1,2,4-トリアゾール〔前記反応式中(J')の化合物〕の合成

三ロフラスコ中の乾燥させたTHF30ml中にカリウム-t-ブトキシド2.24mmolを溶解し氷水で三

収量 0.042g

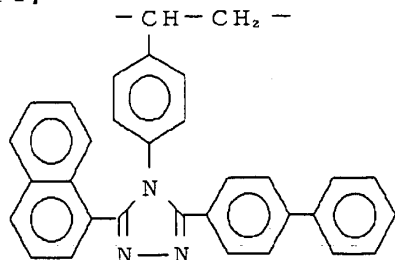
収率 84.8%

M.w.=166.104

元素分析: C 85.5, H 5.16, N 9.35 (理論値)

; C 83.7, H 5.19, N 9.29 (実測値)

【化12】



【0043】実施例6 (実施例2のポリマーの合成)

収量 0.044g

ロフラスコを冷却し、窒素置換後THF10mlに溶解させた3-[4-(1-ブロモエチルフェニル)]-4-フェニル-5-(4-シアノフェニル)-1,2,4-トリアゾール〔前記化合物(I')〕0.745mmolを滴下させた。滴下終了後24時間室温で反応させた。反応終了後THFを除去し、粗結晶を得、これをジクロロエタン:酢酸エチル=4:1の混合溶媒でカラム精製した。更に、アセトン:n-ヘキサン=1:10の混合溶媒で再結晶し、化合物(J')の針状結晶0.15gを得た。

収率61.1%, m.p.: 221~223°C, IR (KBr): 1608 cm⁻¹ (-C=N-), 924 cm⁻¹ (=CH₂), ¹H-NMR (270MHz, CDCl₃): δ (ppm) 5.5, 5.9 (d, 2H, =CH₂), 6.8 (q, 1H, -CH=), 7.1~7.7 (m, 13H, Ar-H), ANAL. Calcd for C₂₃H₁₆N₄: C, 79.3%; H, 4.63%; N, 16.1%. Found: C, 79.0%; H, 4.52%; N, 16.0%.

20 蛍光スペクトル (励起波長309nm): 最大値388nm

【0042】実施例5 (実施例1のポリマーの合成)

重合管にジメチルホルムアミド(DMF)0.2mlに溶解させた3-(1-ナフチル)-4-(4-ビニルフェニル)-5-(4-フェニルベンゾイル)-1,2,4-トリアゾール〔前記化合物(F)〕0.05g (0.111mmol)、AIBN0.002g (0.011mmol)を入れ凍結脱気窒素置換後、恒温槽で60°Cにおいて12時間反応させた。反応終了後メタノールに再沈させてポリマーを得た。このポリマーを3回再沈精製を繰り返し精製した。このポリマーは下記の繰り返し単位を有する。また、その物性は表1~表3および図1に示した。

40 重合管にDMF0.2mlに溶解させた3,5-ジナフチル-4-(4-ビニルフェニル)-1,2,4-トリアゾール〔前記化合物(F')〕0.05g (0.118mmol)、開始剤としてAIBN0.002g (0.011mmol)を入れ凍結脱気窒素置換後、恒温槽で60°Cにおいて12時間反応させた。反応終了後メタノールに再沈させてポリマーを得た。このポリマーを3回再沈精製を繰り返し精製した。このポリマーは下記の繰り返し単位を有する。また、その物性は表1~表3および図2に示した。

27

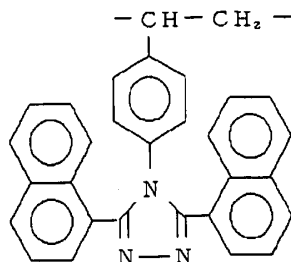
収率 88.2%

 $M_w = 2.3 \times 10^4$

元素分析: C 85.1, H 5.00, N 9.92 (理論値)

; C 82.8, H 5.10, N 9.45 (実測値)

【化13】



【0044】実施例7 (実施例3のポリマーの合成)

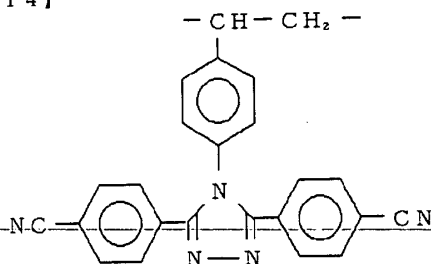
5mlの重合管に3,5-ジ(4-シアノフェニル)-4-(4-ビニルフェニル)-1,2,4-トリアゾール〔化合物(J)〕0.3g、開始剤としてAIBN 0.013gを入れDMF 3mlを溶媒とし、凍結乾燥後24時間60℃で重合させ、下記の繰り返し単位を有するポリマーを得た。また、その物性は表1～表3および図3に示した。

収量 0.12g

収率 39%

 $M_n = 23,000$ $M_w/M_n = 1.2$

【化14】



30

【0046】

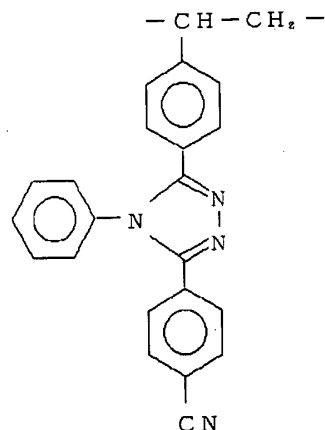
【表1】

【0045】実施例8 (実施例4のポリマーの合成)

5mlの重合管に3-(4-ビニルフェニル)-4-フェニル-5-(4-シアノフェニル)-1,2,4-トリアゾール〔化合物(J')〕0.1g、開始剤としてAIBN 5.0×10^{-4} gを入れDMF 1mlを溶媒とし、凍結乾燥後24時間60℃で重合させ、下記の繰り返し単位を有するポリマーを得た。また、その物性は表1～表3および図4に示した。とくに表1から明らかに、実施例5～7のトリアゾールの4位の位置がビニル芳香族で置換されたポリマーに較べて、本実施例のトリアゾールの3位の位置がビニル芳香族基で置換されたポリマーは有機溶剤に対する溶解性が高い。

収量 0.040g、収率 40%、 $M_n = 67,000$ 、 $M_w/M_n = 1.4$

【化15】



ポリマーの溶解性

溶 剤	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
	Mw13,000	15,000	23,000	67,000
1, 2ジクロロエタン	+	+	+	++
ジクロロメタン	-	-	-	++
クロロホルム	-	-	-	++
メタノール	-	-	-	-
テトラヒドロフラン	-	-	-	+
ベンゼン	-	-	-	-
ジメチルアセテート	-	-	-	-
ジメチルホルムアミド	++	++	++	++
ジメチルスルホキシド	++	++	++	++

(++) 完全に溶解； (+) 一部溶解； (-) 不溶

【0047】

【表2】

ポリマーの熱特性

重 合 体	分子量 (Mw)	熱分解温度 (℃)
実施例5のポリマー	13,000	460
実施例6のポリマー	15,000	410
実施例7のポリマー	23,000	484
実施例8のポリマー	67,000	407

熱分解温度は1分間に10℃の割合で加熱したとき、パ

ーキンエルマー社製TGA7熱重量測定装置によって記

録された重量損失が10重量%になったときの温度を示

【0048】

【表3】

重 合 体	I-p (eV)	E-g (eV)	I-p-E-g (eV)
実施例5のポリマー	5.85	3.65	2.20
実施例6のポリマー	5.79	3.57	2.22
実施例7のポリマー	5.90	3.59	2.31
実施例8のポリマー	5.77	3.52	2.25

I p は、理研計器社製の表面分析機AC-1により決定したイオン化ポテンシャルである。E g は、化合物の光学的エネルギーギャップで、紫外可視吸収スペクトルの吸収端から求めた。I p - E g は、化合物の擬電子親和力を表わす。

【0049】実施例9（実施例8のポリマーを用いたEL素子）

図5に示す単層型有機EL素子において、電子輸送性ポリマー層として、実施例8のポリマーを用いて有機EL素子を製造した。このEL素子の電流密度-電圧特性は

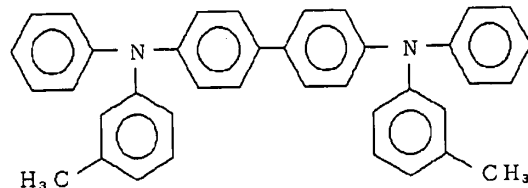
図6に示すとおりであった。なお図5における陽極はガラス基板上に形成されたITO層であり、そのシート抵抗は15Ω/□であり、陰極はMg:Ag積層層である。

【0050】実施例10（実施例8のポリマーにTPDを配合）

図5に示す単層型有機EL素子において、電子輸送性ポリマー層として、実施例8のポリマーに下記式

【化16】

31



32

で示されるN, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(TPD)を全量に対して10wt%, 20wt%, 30wt%, 40wt%および50wt%配合した層をそれぞれ使用した場合の、前記EL素子の示す電流密度-電圧特性を図7に示す。また、図8にそれぞれの素子の発光強度-電圧特性を示す。

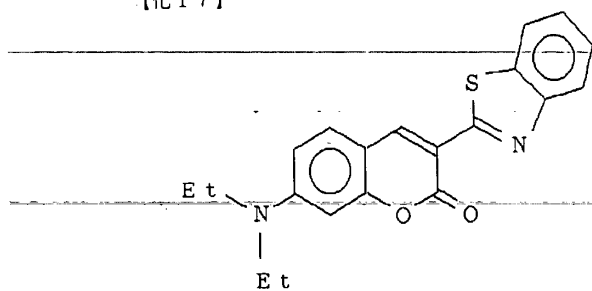
【0051】実施例11(実施例8のポリマーにTPDをドーブ)

図5に示す単層型有機EL素子において、電子輸送性ポリマー層として、実施例8のポリマーにTPDをドーピングした層を用いた。このEL素子の輝度と波長の関係を図9に示した。ポリマーのみの蛍光スペクトルのピークは388nmにあり、TPDのみの蛍光スペクトルのピークは410nmにあるのに較べて、ポリマーにTPDをドーピングしたものの発光スペクトルのピークは512nmであり、ポリマーとTPDの相互作用によりそれぞれ単独の場合に較べて発光スペクトルが長波長側にシフトし、緑色発光を示している。

【0052】実施例12(実施例8のポリマーにTPDとクマリン6を併用)

図5に示す単層型有機EL素子において、電子輸送性ポリマー層として、ポリマーにTPDを10wt%、下記式

【化17】



Et: C₂H₅

で示されるクマリン6を1wt%配合した場合のEL素

子が示す電流密度-電圧特性および発光強度-電圧特性を図10と図11に示す。クマリン6の併用により発光強度が向上することが分かる。

【0053】

【効果】本発明により、新規モノマー、新規ポリマーおよびそれを用いた有機EL素子を提供できた。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例5のポリマーの蛍光スペクトル図である。

【図2】実施例6のポリマーの蛍光スペクトル図である。

【図3】実施例7のポリマーの蛍光スペクトル図である。

【図4】実施例8のポリマーの蛍光スペクトル図である。

【図5】単層型有機EL素子の積層構造を示す。

【図6】実施例8のポリマーのみを電子輸送性ポリマー層として用いた図5に示すEL素子の電流密度-電圧特性を示す。

【図7】実施例8のポリマーにTPDを種々の割合で配合したものを電子輸送性ポリマー層として用いた場合の図5に示すEL素子(実施例10の素子)の電流密度-電圧特性を示す。

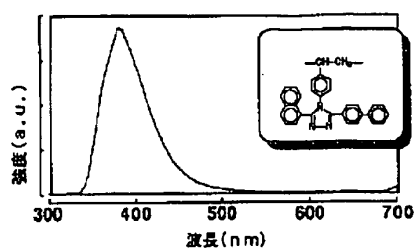
【図8】実施例10の各EL素子の発光強度-電圧特性を示す。

【図9】実施例8のポリマーにTPDをドーピングした実施例11のEL素子の発光スペクトルをポリマー自体の蛍光スペクトル、TPD自体の蛍光スペクトルと対比して示す。

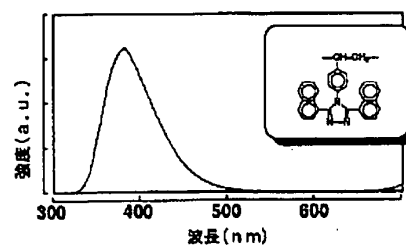
【図10】実施例8のポリマーにTPDとクマリン6を併用した実施例12のEL素子の電流密度-電圧特性を示す。

【図11】実施例8のポリマーにTPDとクマリン6を併用した実施例12のEL素子の発光強度-電圧特性を示す。

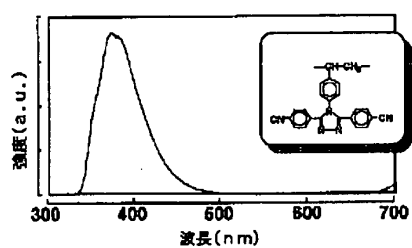
【図1】



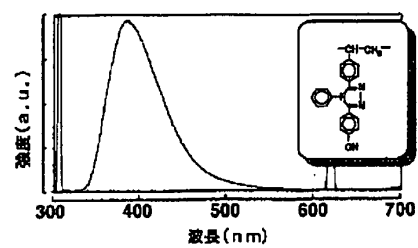
【図2】



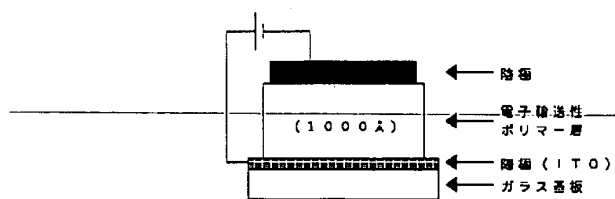
【図3】



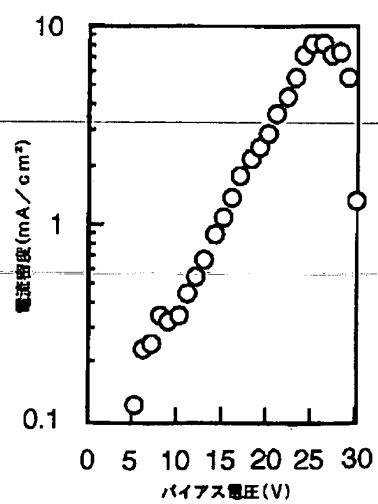
【図4】



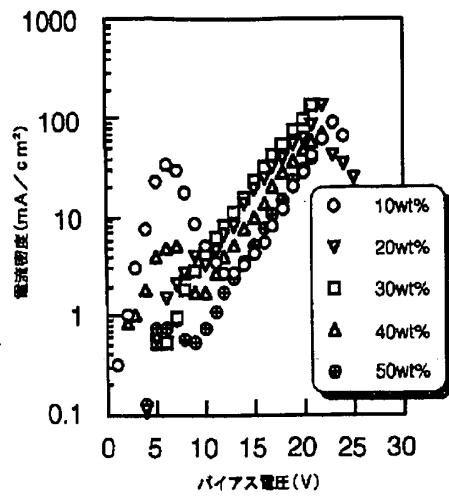
【図5】



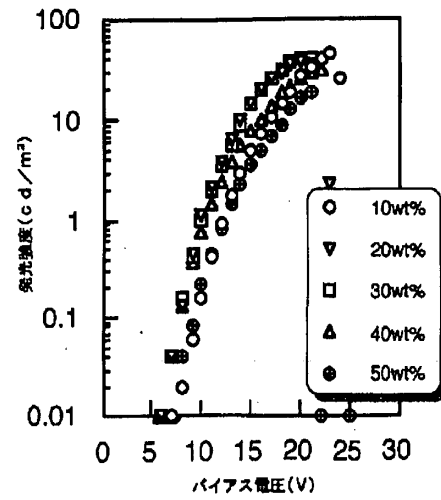
【図6】



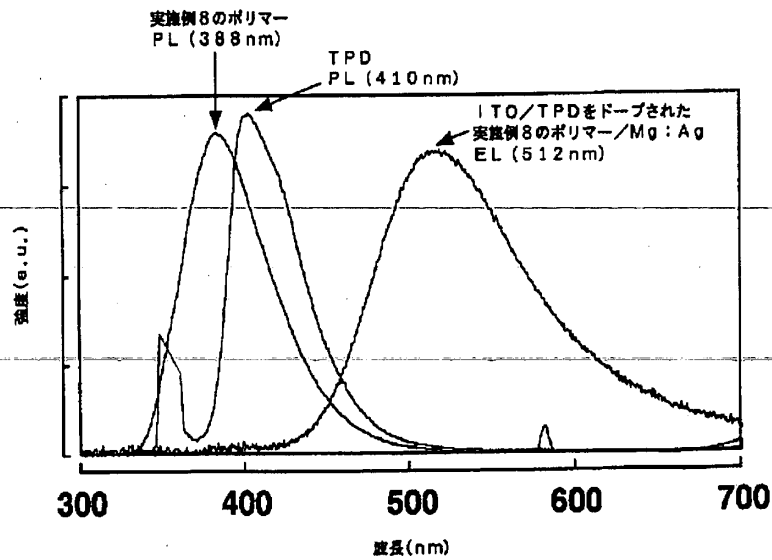
【図7】



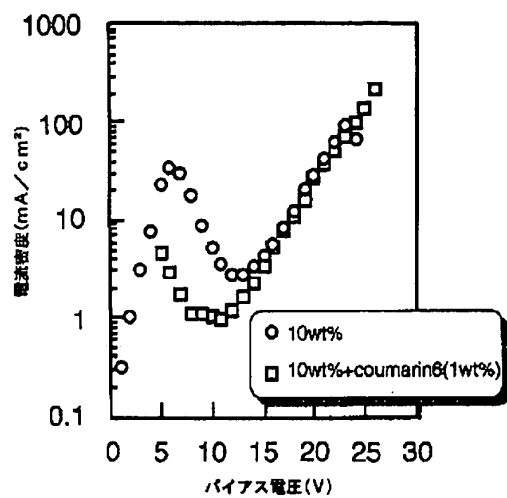
【図8】



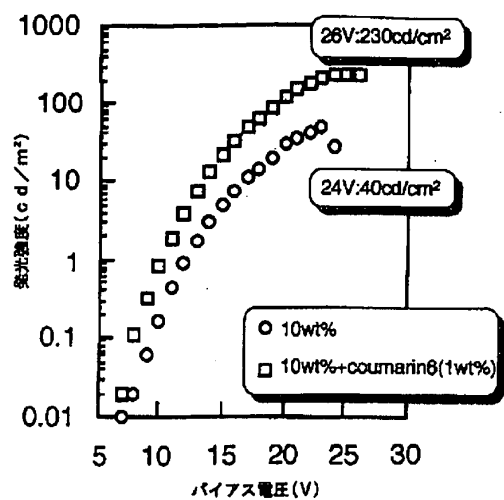
【図9】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

識別記号

F I

// C 0 9 K 11/06

C 0 9 K 11/06

Z